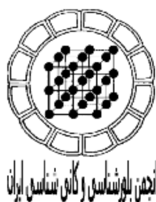
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و چهارم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۵، از صفحهٔ ۵۶۳ تا ۵۷۲



بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت با جانشانی دوگانه لانتانیوم و باریم

مرضیه رضایی، داود ثانوی خشنود*، المیرا دهقان

دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۴/۱۰/۷، نسخه نهایی: ۹۴/۱۱/۲۶)

چکیده: در این پژوهش نانو ذرات $Bi_{1-x-y}Ba_yLa_xFeO_3$ (BB_yL_xFO) با مقادیر x = ۰/۰ ،۰/۰۵ ، ۰/۱۰ و y = ۰/۰ ، ۰/۱۵، به روش سل- ژل سنتز شده‌اند. ویژگی های ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی این نانو ذرات به ترتیب توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی نشرمیدان (FE-SEM)، طیف سنجی تبدیل فوریه (FTIR) و مغناطش سنجی نمونه نوسانی (VSM) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفته است. برازش الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیبات نشان داد که یک گذار ساختاری از فاز لوزی رخ به فاز هم زیست لوزی رخ-چهارگوشی در این ترکیب‌ها رخ داده است. همچنین با برازش انجام شده ثابت‌های شبکه و حجم یاخته یکه این ترکیب‌ها تعیین شد. علاوه بر این، آنالیز FTIR، ساختار پروسکایت این ترکیبات را نیز تایید می‌کند. تصویرهای FE-SEM نشان می‌دهد که با افزایش غلظت لانتانیوم اندازه‌ی نانوذرات کاهش یافته است. حلقه‌ی پسماند نانوپودرهای BB_yL_yFO رفتار فرومغناطیسی ازخود نشان می‌دهند که می‌تواند بخاطر از بین رفتن ساختار اسپین چرخان در اثر جانشانی باریم و لانتانیوم باشد. به علاوه مقدار مغناطش باقی مانده‌ی ترکیب $BB_{0.15}L_{0.1}FO$، (M_r = ۱/۱۶۶ emu/g) نسبت به ترکیب $BB_{0.15}L_0FO$، (M_r =۰/۵۱۴ emu/g) تقریبا دو و نیم برابر شده است. افزایش خواص مغناطیسی در دمای اتاق می‌تواند نقش مهمی در کاربردهای عملی این ترکیبات ایفاء کند.

واژه‌های کلیدی: *فریت بیسموت؛ سل-ژل؛ مغناطش؛ نانو ذرات.*

مقدمه

مولتی فروئیک‌ها اولین بار توسط هانس اشمید در سال ۱۹۹۴ مورد بررسی قرار گرفتند [۱،۲]. مولتی فروئیک حداقل با داشتن دو خاصیت فروئی همزمان مانند فروالکتریک (پاد فروالکتریک) و فرو مغناطیس (پاد فرو مغناطیس) در یک فاز توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده اند [۳، ۴]. ازنظرفیزیکی، همزیستی همزمان دو نظم فروالکتریکی و فرومغناطیسی در تناقض هستند. به عبارتی نظم فروالکتریکی به مدارهای d خالی کاتیون‌ها وابسته است، درحالی که رفتارفرومغناطیس به مدارهای d نیمه پر آن‌ها، وابسته است. از طرف دیگر این امکان دارد که مواد مولتی فروئیک با اعمال میدان مغناطیسی، قطبیده و با اعمال میدان الکتریکی، مغناطیده شوند. تعداد موادی که این خاصیت جفت شدگی (مگنتوالکتریک) را از خود نشان می‌دهند محدود است. این مواد به دلیل ویژگی‌های فیزیکی جالب، دارای گستره‌گسترده‌ای از کاربردها در تجهیزات تشدید فرومغناطیسی، ذخیره‌ی اطلاعات، گیرنده‌ها، حافظه‌های مگنتوالکتریک و ... هستند [۵]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که این خاصیت را می‌توان درساختار بلوری پروسکایت با فرمول شیمیایی ABO_3 یافت. فریت بیسموت ($BiFeO_3$) با ساختار لوزی رخ و گروه فضایی R3c یکی از مهمترین مواد مولتی‌فروئیک است که در دهه‌های اخیر، به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی $BiFeO_3$

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۳-۳۱۵۳۳۲۴۵، نمابر: ۰۲۳-۳۳۶۴۰۸۱، پست الکترونیکی: dskhoshnoud@profs.semnan.ac.ir

به عنوان یک مولتی فروئیک از سال ۱۹۶۰ توسط اسمولینسکی شروع شد و در سال ۲۰۰۳ ویژگی غیر منتظره‌ی الکتریکی و مغناطیسی آن در نمونه‌ی لایه نازک گزارش شد [۶]. این ماده بالاتر از دمای اتاق دارای فاز فروالکتریک با دمای کوری $T_C = ۱۱۰۳K$ و فاز پادفرومغناطیس نوع G با دمای نیل $T_N = ۶۴۳$ K به طور همزمان هست. با وجود برتری‌هایی که برای این ماده اشاره شد، دو مشکل اساسی بر سر کاربرد وسیع و صنعتی آن وجود دارد. اولین مشکل دارا بودن نشت جریان بالاست که اندازه‌گیری خاصیت فروالکتریکی نمونه‌ها را به دلیل پایین بودن مقاومت با مشکل مواجه می‌کند. دومین مشکل ناشی از ساختاراسپین چرخان فاز پادفرومغناطیس با طول موج ۶۲ نانومتر است که، این منجر به صفرشدن مغناطش کل در این ساختار می‌شود و علت اصلی در ناکارآمدی این نمونه در برنامه‌های کاربردی است [۷]. از این رو بسیاری از پژوهش‌های در زمینه‌ی بالا بردن خواص مغناطیسی این ترکیب انجام شده است.

یکی از راه حل‌های رفع این مشکل، جانشانی یون‌های خاکی نادر نظیر (La, Ho, Er, ...) و یون‌های قلیایی خاکی نظیر (Ba,Ca...) به جای بیسموت و یون‌های فلزات واسط مانند (Mn, Co, Cr, ...) به جای آهن است [۸]. در سال‌های اخیر جانشانی یونBa^{+2} به جای یون بیسموت موفقیت آمیز بوده و باعث بروز رفتار فرومغناطیسی در فریت بیسموت شده است [۹،۱۰]. در پژوهش‌های قبلی بهبود خواص مغناطیسی در ترکیبات $Bi_{1-y}Ba_yFeO_3$ به ازای $y = ۰٫۱۵$، گزارش شده است [۱۱]. در این پژوهش برای بهبود بیشتر خواص مغناطیسی، یون خاکی نادرLa^{+3} علاوه بر یونBa^{+2} به جای یون بیسموت در فریت بیسموت جانشین شده است، که تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. بدین منظور ویژگی‌های ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی نانوذرات $Bi_{1-x-y}Ba_yLa_xFeO_3$ (BB_yL_yFO) با مقادیر ۰٫۱۰ ، ۰٫۰۵ ، $x = ۰٫۰$ و ۰٫۱۵ ، $y = ۰٫۰$، مورد بررسی قرار گرفته است.

روش کار

روش‌های متنوعی برای ساخت و آماده کردن نانو ذرات وجود دارد که از جمله‌ی آنها محلول جامد، گرماب، سل- ژل، آلیاژ ساز مکانیکی و...؛ که در این برنامه، نانوذرات $Bi_{1-x-y}Ba_yLa_xFeO_3$ به روش سل-ژل ساخته شده‌اند. برای ساخت، مواد اولیه شامل نیترات آهن $Fe(NO_3)_3.9H_2O$، نیترات باریم $Ba(NO_3)_2.6H_2O$، نیترات لانتانیوم $La(NO_3)_3.6H_2O$ و نیترات بیسموت $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ بر اساس عنصرسنجی مناسب (نسبت مولی معین) در ۵۰ میلی لیتر آب حل شدند (جدول ۱). در فرایند انحلال از اتیلن گلیکول و اسید سیتریک $(C_6H_8O_7)$ به ترتیب به عنوان عامل پلیمرساز و همبافت‌ساز استفاده شد. این محلول زرد رنگ در بازه‌ی ۴۰ تا ۵۰ درجه‌ی سانتیگراد برای پیشگیری از رسوب و ایجاد یک محلول همگن به مدت چند ساعت همزده شد. سپس با اضافه کردن آمونیاک pH محلول در ۳ تنظیم شد. در ادامه نخست محلول به حالت کلوئیدی در آمده و سپس ژل تشکیل شد. ژل حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتیگراد خشک شده و در نتیجه آب و گازهای NO_2 و CO_2 از ژل خارج و پیوندهای اولیه تشکیل شده و ماده‌ی اصلی حاصل می‌شود. در نهایت برای تشکیل ترکیب مورد نظر و از بین بردن تمام ناخالصی‌های محصول با اسید نیتریک رقیق شده شستشو داده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه‌ی سانتی گراد کلسینه شد.

برای بررسی‌های ساختاری، نانوپودرهای تولید شده از پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) با مشخصات Advance (Bruker D8) و تابش تکفام Cu-Kα ($\lambda \sim 1.5406$ Å) در گستره‌ی 2θ بین ۱۰تا۸۰ درجه و با گام‌های ۰٫۰۵ درجه در دمای اتاق استفاده شد. برای تحلیل سرشت ساختار الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها، فازهای ناخالصی و محاسبه پارامترهای شبکه‌ای از نرم افزار Xpert و Fullprof استفاده شد. اندازه‌ی و ریخت‌شناسی نانوذرات به وسیله یک میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO 912 AB, Carl) Zeiss SMT, Germany,120 kV) و با اشکارساز EDS (OxfordInstruments England) مورد بررسی قرار گرفت. از طرف دیگر به منظور تأیید تشکیل ساختار پروسکایت، بررسی طیف سنجی تبدیل فوریه FT-IR به وسیله‌ی (FT-IR SHIMADZU) انجام گرفت. در پایان خواص مغناطیسی این نانوپودرها از مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) و با مشخصات (Lakeshore-7400) در دمای اتاق استفاده شد.

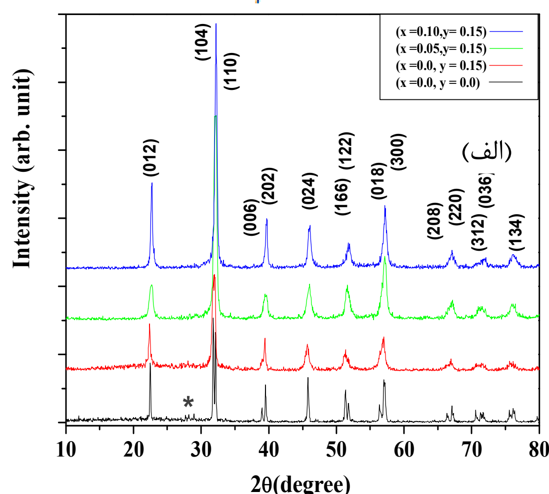
بررسی‌های ساختاری

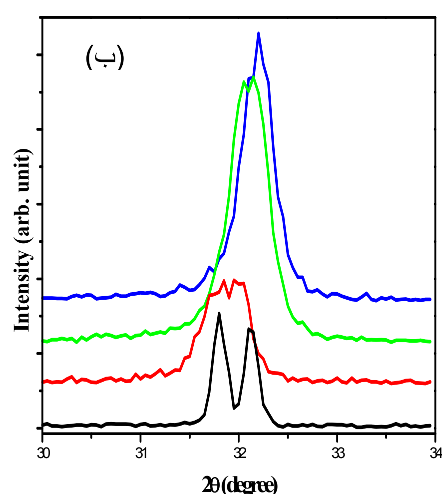
در این پژوهش نخست با استفاده از نرم افزار Xpert، به شناسایی فازهای ناخالص احتمالی موجود در نمونه‌ها پرداخته شد. در ادامه با استفاده از نرم افزار Fullprof و روش ریتولد محاسبات ساختاری بررسی شدند. روش ریتولد یک روش ریاضی در بدست آوردن الگوی XRD، شبیه سازی شده بر اساس الگوی XRD تجربی نمونه و ساختار بلورشناسی ماده است. اساس کار این روش کمینه کردن اختلاف مربعات الگوی

محاسباتی با الگوی تجربی XRD است. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات BB_yL_xFO را نشان می‌دهد. در این پژوهش هر دو یون باریم و لانتانیوم به جای یون بیسموت وارد ترکیب شده و در واکنش شرکت کرده‌اند، که این برداشت براساس بیشتر بودن مقدار عددی نسبت شعاع‌های یونی باریم- بیسموت و لانتانیوم- بیسموت از ۰٫۵۹، که در معیار شانون به عنوان نسبت شعاعی مناسب برای جانشانی ذره در ساختار شناخته شده است، تأیید می‌شود [۱۲]. به این ترتیب می‌توان گفت که این دو آلاینده به درون ساختار BFO نفوذ کرده و جانشین Bi^{3+} شده ند و در فواصل بین اتمی درون شبکه بلوری قرار نگرفته‌اند. طیف حاصل از نمونه‌ها با طیف نمونه‌های دیگر ثبت شده، به یاری نرم‌افزار Xpert، مقایسه شد. بررسی‌ها نشان‌دهنده‌ی نبودن ناخالصی در نمونه‌های آلائیده شده با لانتانیوم و باریم بوده و تنها مقدار کمی فاز ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ در ترکیب BFO بنابر کارت استاندارد (JCPDS card No=74-1098) مشاهده شده که با علامت (×) در شکل ۱ نمایش داده شده است. در آغاز برای بررسی اثر یون Ba^{+2} به جای یون Bi^{+3}، به طوری که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، بر روی قله غالب در گستره‌ی $31 \leq 2\theta \leq 33$ تمرکز یافته است. تصویر بزرگنمایی شده به خوبی نشان می‌دهد که قله‌های (۱۰۴) و (۱۱۰) به مقدار کمی به سمت زوایای کوچکتر جا به جا شده‌اند. بنابراین بنابر قانون براگ، ثابت‌های شبکه افزایش یافته‌اند. انبساط شبکه می‌تواند به بزرگتر بودن شعاع یونی باریم (r_{Ba} = ۱٫۴۹ Å) نسبت به شعاع یونی بیسموت (r_{Bi} = ۱٫۱۷ Å) نسبت داده شود.

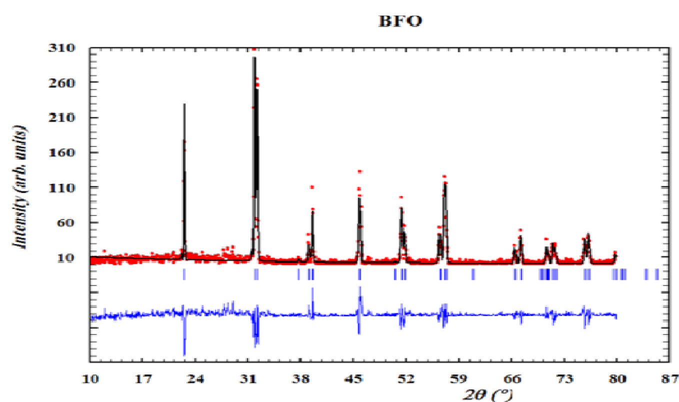
همچنین همه‌ی قله‌هایی که به‌صورت ۲ شاخه و یا ۳ شاخه بودند در حال ادغام در یک قله هستند. این می‌تواند نشان دهنده‌ی انتقال فاز از ساختار لوزی رخ به چهار گوشی باشد که این نتیجه با گزارشات قبلی همخوانی خوبی دارد [۱۱]. در ادامه با جانشانی لانتانیوم در $BB_{0.15}L_0FO$ مشخص می‌شود که قله‌ها نسبت به حالت عاری از لانتانیوم به سمت زوایای بزرگتر جابه‌جا شده‌اند. این جابه‌جایی در تمام قله‌ها مشاهده می‌شود و به عنوان نمونه در قله‌ی شاخص نمایش داده شده است. از آنجایی که شعاع یونی لانتانیوم و بیسموت تقریباً با هم برابر است، تغییرات زیادی در الگوی پراش پرتو ایکس آن‌ها ایجاد نشده است [۱۳]. در ادامه با استفاده از داده‌های خروجی نرم افزار Fullprof و پس از برازش مناسب، پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد و نیم پهنای بیشینه این ترکیبات به‌دست آمدند. برای برازش ترکیب BFO از ساختار لوزی رخ با گروه فضایی R3c استفاده شد (شکل ۲). از طرف دیگر برای برازش ترکیب‌های دیگر از یک ساختار همزیست لوزی رخ- چارگوشی با گروه‌های فضایی R3c-P4mm استفاده شد (شکل ۳). از آنجا که گزارش‌های متفاوتی در مورد گروه فضایی وابسته به ساختار چارگوشی نیز دیده می‌شود، این فرایند با استفاده از گروه‌های فضایی R3c-I4cm تکرار شد (شکل ۴). نتایج این برازش‌ها و اندازه‌ی بلورک‌ها که با استفاده از رابطه‌ی دبای- شرر (رابطه‌ی۱) محاسبه شدند، در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده‌اند.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_\beta} \qquad K \sim 1 \qquad (۱)$$

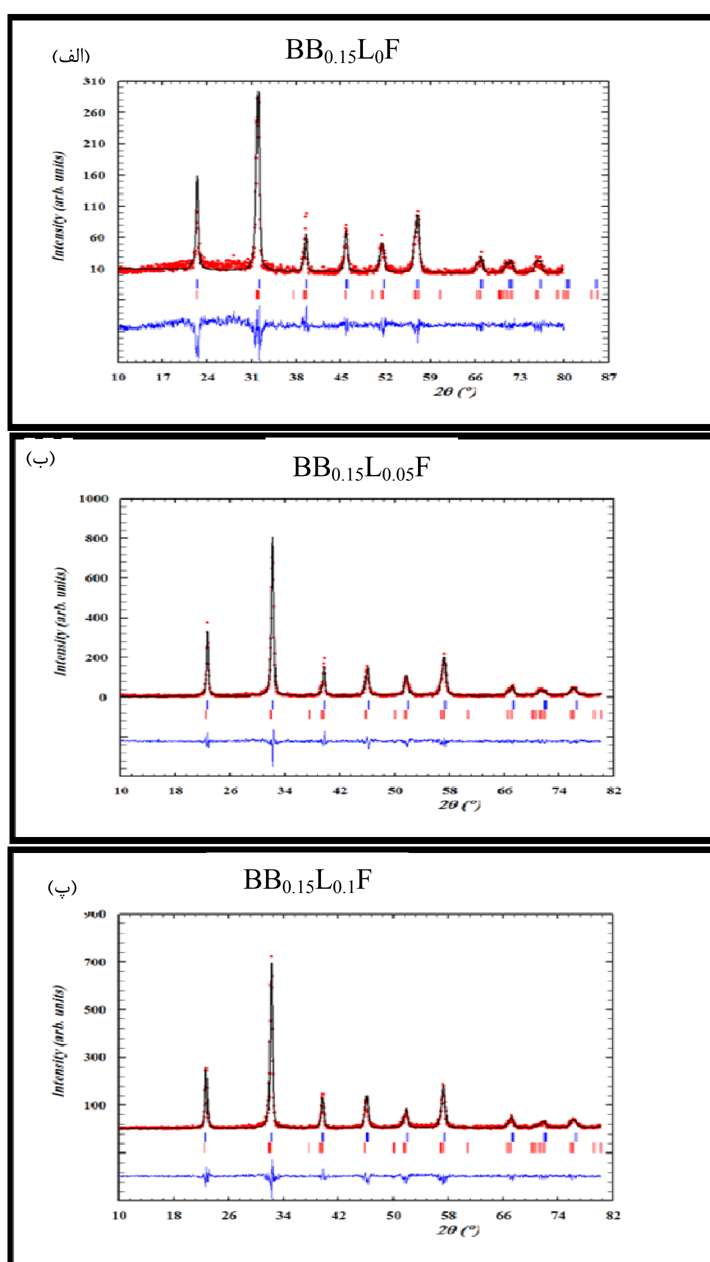




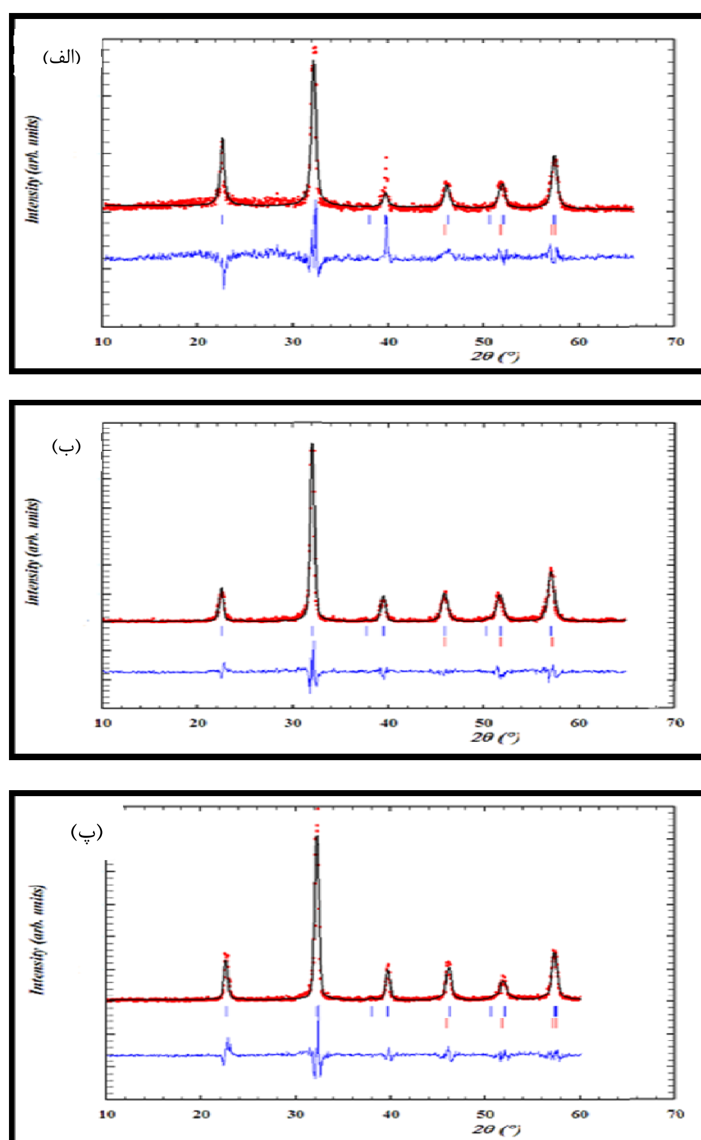
شکل۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوپودرهای BB_yL_xFO در دمای اتاق. الف) طیف در گستره‌ی زوایای $10 \leq 2\theta \leq 80$، ب) بزرگنمایی طیف و جابجایی قله به سمت زوایای بزرگتر در $31 \leq 2\theta \leq 33$.



شکل۲ برازش نمودار پراش پرتو ایکس نمونه‌ی BFO با نرم افزار Fullprof در گروه فضاییR3c.



شکل۳ برازش نمودار پراش پرتو ایکس نمونه‌ی BB_yL_xFO بوسیله‌ی نرم افزار Fullprof در گروه فضایی R3c+P4mm.



شکل۴ برازش نمودار پراش پرتو ایکس نمونه‌ی BB_yL_xFO به‌وسیله‌ی نرم افزار Fullprof در گروه فضایی R3c+I4cm (الـف) (x = ۰٫۰، y = ۰٫۱۵)، (ب) (x = ۰٫۰۵، y = ۰٫۱۵) و (پ) (x = ۰٫۱۰، y = ۰٫۱۵)

جدول۱ استوکیومتری و مقدارمواد اولیه در هرکدام از نمونه‌ها

X Y	x=۰٫۰۰ y=۰/۰۰	x=۰٫۰۰ y=۰٫۱۵	x=۰٫۰۵ y=۰٫۱۵	x=۰٫۱۰ y=۰٫۱۵
$La(NO_3)_3.6H_2O$(گرم)	------	------	۰٫۲۲۱۵	۰٫۴۴۳۰
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$(گرم)	۴٫۸۵۰۵	۴٫۱۲۳۰	۳٫۸۸۰۵	۳٫۶۳۸۰
$Fe(NO_3)_3.9H_2O$(گرم)	۰۴٫۴	۴٫۰۴	۰۴٫۴	۰۴٫۴
$Ba(NO_3)_2$(گرم)	------	۳۹۲۰٫۰	۳۹۲۰٫۰	۳۹۲۰٫۰
اسید سیتریک (گرم)	۲۰۲٫۴	۲۰۲٫۴	۲۰۲٫۴	۲۰۲٫۴
اتیلن گلیکول (سی سی)	۹۶۵۶٫۴	۹۶۵۶٫۴	۹۶۵۶٫۴	۹۶۵۶٫۴

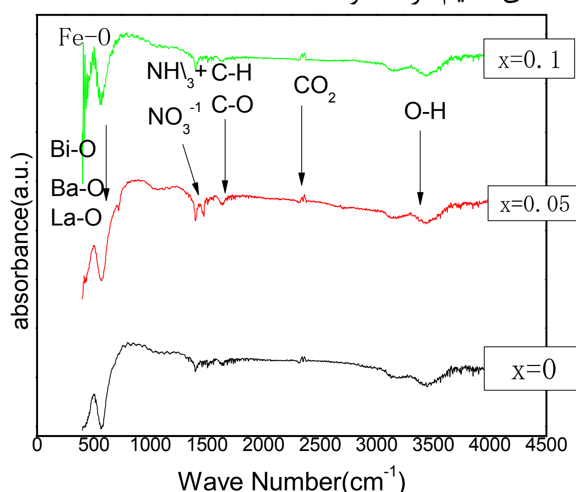
چنانکه مشاهده می‌شود، ثابت‌های شبکه با جانشانی باریم در ساختار $BiFeO_3$ بزرگتر شده است و چنانکه در بالا اشاره شد، به خاطر بزرگتر بودن شعاع یونی باریم نسبت به بیسموت است، با جانشانی مضاعف لانتانیوم به خاطر شعاع یونی تقریباً نزدیک به بیسموت تغییرات زیادی مشاهده نشده است. میانگین اندازه‌ی ذرات محاسبه شده با افزایش میزان لانتانیوم کاهش می‌یابد که ممکن است به‌دلیل کاهش پیدایش فازهای ثانویه، در سطح و یا در درون ذرات باشد. به پیروی از کاهش تشکیل فازهای ثانویه، میزان تهی جاهای اکسیژنی نیز کم شده و این خود می‌تواند دلیل محکمی در کاهش اندازه‌ی ذرات باشد. باید یادآور شد که افزایش نواقص ساختاری و بهبود جداسازی سطحی، که با افزایش میزان لانتانیوم رخ می‌دهد را می‌توان از دیگر دلایل کاهش اندازه‌ی ذرات دانست [۱۴].

آنالیز تبدیل فوریه‌ی فروسرخ

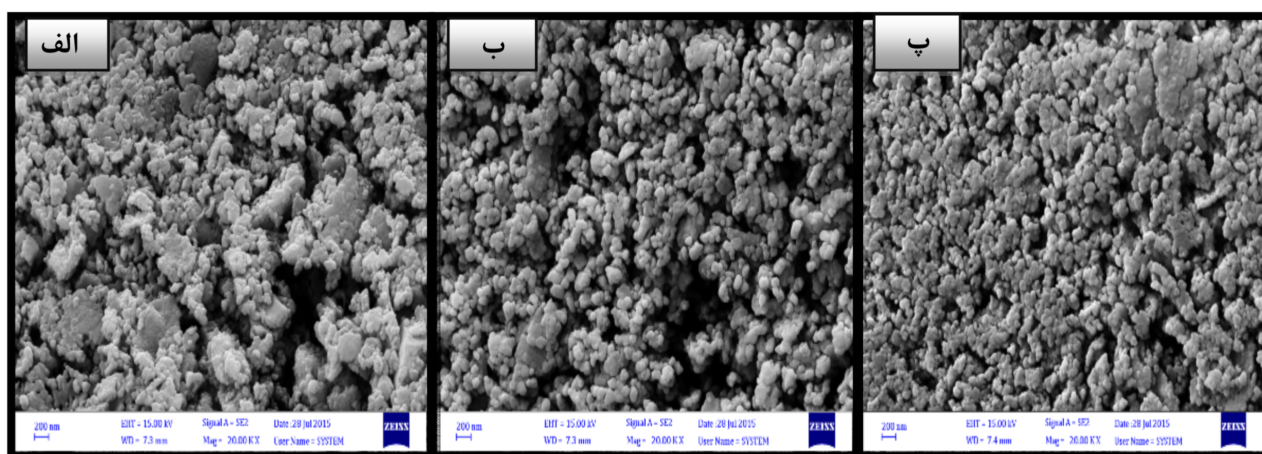
آنالیز FT-IR می تواند تأییدی برای ساختار پروسکایت نمونه‌ها باشد. طیف FT-IR برای نانو ذرات BB_yL_xFO در دمای اتاق در شکل ۵ نشان داده شد. در طیف ترکیبات با ساختار پروسکایتی، همواره قله‌های تیز در محدوده‌ی بین $۷۰۰cm^{-1}$-۴۰۰ مشاهده می‌شوند، که این قله‌ها به پیوندهای موجود در اکسیدهای فلزی مربوط می‌شوند، و به علت سنگینی پیوندها معمولاً در گستره‌ی انرژی‌های بالا (طول موج کوتاه) مشاهده می‌شوند. یکی از این پیوندها، پیوند کششی پادمتقارن و پیوند خمشی Fe-O (cm^{-1} ۶۰۰- ۴۰۰) است که از مشخصات گروه‌های FeO_6 در سیستم‌های پروسکایتی است. پیوندهای دیگر از جمله پیوندهای ارتعاشیBi-O و پیوند کششی Ba-O و La-O به این ناحیه مربوط می‌شود. قله‌ی ملایم در محدوده‌ی عددهای موجی ($۱۳۵۰cm^{-1}$- ۱۰۰۰) و (۱۴۵۰ cm^{-1}) از سرشتی‌های C-O و C-H هستند. قله‌های نشان‌دهنده‌ی NH_3 و یون NO_3^{-1} در منحنی FT-IR در گستره‌ی نواری (cm^{-1} ۱۰۰۰- ۸۰۰) مشاهده می‌شوند، همچنین قله پهن و ملایم موجود در حدود عدد موج ($۳۴۲۵cm^{-1}$) به حضور آب در نمونه مربوط است و پیوند O-H رانشان می‌دهد. عمق قله‌ها نیز نشان‌دهنده‌ی میزان وجود پیوندهای یادشده در ترکیب است. به همین دلیل می‌توان گفت که سهم بیشتر پیوندهای موجود در این ترکیب به پیوندهای اصلی ساختار پروسکایتی فریت بیسموت اختصاص دارد [۱۵، ۱۶] .

بررسی میکروسکوپ الکترونی نشر میدان

تصاویر FE-SEM برای بررسی ریخت‌شناسی ذرات و تشخیص ابعاد دانه‌ها، مورد استفاده قرار می‌گیرند. این تصاویر نتایج حاصل از پهن‌شدگی قله‌های براگ را تأیید می‌کنند. تصاویر FE-SEM نانوپودرهای BB_yL_xFO در شکل ۶ دیده می‌شوند. اندازه‌ی دانه‌ها به کمتر از ۴۰تا۵۰ نانومتر رسیده است که با اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده از رابطه دبای- شرر که در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شد همخوانی دارد. این اندازه برای دانه‌ها از آن جهت مناسب به نظر می‌رسد که می‌تواند ساختار اسپین چرخان در فریت بیسموت را لغو و از تکمیل آن جلوگیری کند. کوچک شدن ابعاد دانه‌ها می‌تواند به دلیل استفاده از روش سل- ژل برای تولید نانو ذرات و پایین بودن دمای کلسینی شدن در فرایند سنتز باشد. از طرف دیگر دانه ها تقریباً توزیع یکنواختی دارند که این خود نشان‌دهنده خلوص بالای مواد است.



شکل۵ طیف تبدیل فوریه‌ی نانوذرات BB_yL_xFO در دمای اتاق.



شکل۶ تصاویر FE-SEM برای نانوپودرهای BB_yL_xFO به ازای (الف) (y = ۰/۱۵، x = ۰/۰)، (ب) (y = ۰/۱۵، x = ۰/۰۵) (پ) (y = ۰/۱۵، x = ۰/۱۰).

جدول ۲ پارامترهای شبکه، حجم یاخته یکه و میانگین اندازه‌ی بلورک نانو پودرهای BB_yL_xFO.

Y X	گروه فضایی	پارامترهای شبکه (Å)		حجم یاخته یکه (Å)		میانگین اندازه بلورک (Å)
		R3C	P4mm	R3c	P4mm	
y =۰/۰ x =۰/۰	R3c	a = ۵/۵۶۹۲ b = ۵/۵۶۹۲ c =۱۳/۸۴۷۴	---------	۳۷۱/۹۵	--------	۳۴۰/۰
y =۰/۱۵ x =۰/۰	R3c+P4mm	a = ۵/۶۳۷۳ b = ۵/۶۳۷۳ c = ۱۳/۶۷۴۲	a = ۲/۷۸۹۵ b = ۲/۷۸۹۵ c = ۳/۹۶۵۹	۳۷۶/۳۳	۳۰/۸۵۹	۲۵۶/۷
y =۰/۱۵ x =۰/۰۵	R3c+P4mm	a = ۵/۶۲۳۹ b = ۵/۶۲۳۹ c = ۱۳/۶۵۴۸	a = ۲/۷۸۴۷ b = ۲/۷۸۴۷ c =۳/۹۵۲۴	۳۷۴/۰۲	۳۰/۴۹۷	۲۴۰/۶
y =۰/۱۵ x =۰/۱۰	R3c+P4mm	a = ۵/۶۱۷۶ b = ۵/۶۱۷۶ c = ۱۳/۶۴۱۹	a = ۲/۷۸۱۸ b = ۲/۷۸۱۸ c = ۳/۹۲۷۳	۳۷۲/۸۳	۳۰/۳۹۱	۲۳۳/۶

جدول ۳ پارامترهای شبکه، حجم یاخته یکه و میانگین اندازه‌ی بلورک‌های نانو پودرهای BByLxFO.

Y X	گروه فضایی	پارامترهای شبکه (Å)		حجم یاخته یکه (Å)		میانگین اندازه بلورک (Å)
		R3c	I4cm	R3c	I4cm	
y =۰/۱۵ x =۰/۰	R3c+I4cm	a = ۵/۵۹۲۲ b = ۵/۵۹۲۲ c = ۱۳/۶۹۶۶	a = ۳/۹۶۱۰ b = ۳/۹۶۱۰ c = ۳/۹۳۴۲	۳۷۰/۹۵	۶۱/۷۲۷	۱۷۳/۵
y =۰/۱۵ x =۰/۰۵	R3c+I4cm	a = ۵/۵۸۱۸ b = ۵/۵۸۱۸ c = ۱۳/۶۹۳۳	a = ۳/۹۵۰۳ b = ۳/۹۵۰۳ c = ۳/۹۲۳۸	۳۶۹/۴۹	۶۱/۲۳۱	۱۷۲/۷
y =۰/۱۵ x =۰/۱۰	R3c+I4cm	a = ۵/۵۶۷۹ b = ۵/۵۶۷۹ c = ۱۳/۶۶۴۰	a = ۳/۹۴۹۶ b = ۳/۹۴۹۶ c = ۳/۹۱۷۴	۳۶۶/۸۶	۶۱/۱۰۹	۱۷۰/۲

توجه به این نکته جالب است که استفاده از اتیلن گلیگول به عنوان عامل همبافت ساز نیز باعث کاهش چشمگیر اندازه ذرات، یکنواختی بیشتر توزیع اندازه ذرات می‌شود. به عبارتی تفاوت در اندازه و ریخت‌شناسی به تفاوت به خواص فیزیکی حلال‌ها از جمله گرانروی (چسبندگی)، ثابت دی الکتریک و رسانندگی الکتریکی آن وابسته است [۱۷]. افزایش ثابت دی الکتریک، رسانندگی الکتریکی و کاهش گرانروی حلال، قابلیت حل شدن و نفوذپذیری یون‌ها در محلول را افزایش می‌دهد که باعث افزایش اندازه‌ی ذرات می‌شود. ثابت دی الکتریک آب در دمای اتاق ۸۰/۱ و گرانروی آن mPa.S ۰/۸۹ است، این در حالی است که ثابت دی الکتریک و گرانروی اتیلن گلیکول به ترتیب ۳۷/۷ و ۲۰mPa.S است، بنابراین انتظار می‌رود که نمونه‌های سنتز شده در آب دارای ذرات بزرگتری باشند. کاهش ثابت دی الکتریک منجر به کم شدن قابلیت حل شدن و درجه تجزیه‌ی نمک‌ها در محیط الکلی نسبت به محیط آبی می‌شود که این باعث غلظت کمتر لایه‌ی یونی و ضخیم‌ترشدن لایه الکتریکی حول ذرات می‌شود و نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین ذرات را افزایش داده و از همنهشتی شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند و در نتیجه با افزودن اتیلن گلیکول می‌توان انتظار داشت که اندازه‌ی ذرات کوچکتر شوند [۱۸، ۱۹].

بررسی EDAX

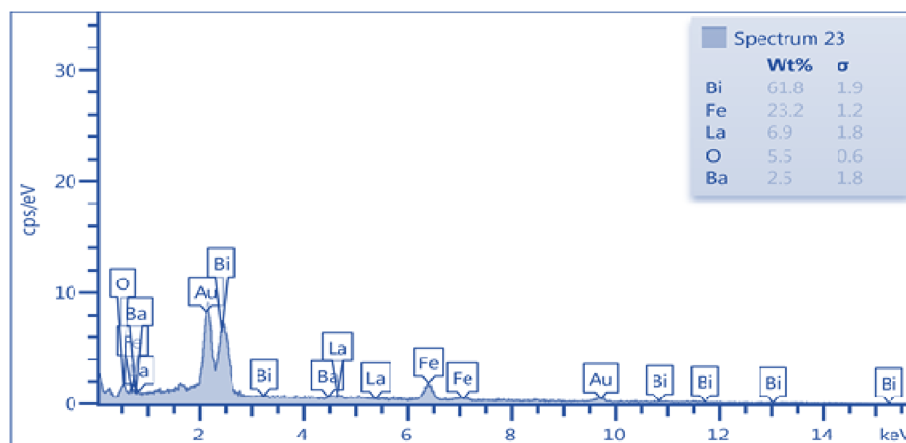
بررسی EDAX برای نانو پودر $BB_{0.15}L_{0.1}FO$ در شکل ۷ به نمایش گذاشته شده است، هر یک از قله هاي نشان داده شده در این نمودار، به یک اتم خاص اختصاص دارد. قله های با ارتفاع بیشتر به معني غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است و حضور لانتانیوم و باریم به خوبی در ساختار نمونه اثبات شده و نشان می‌دهد فراورده‌ها از درجه‌ی خلوص بالایی برخوردارند و یک ترکیب تک فاز و بدون ناخالصی داریم که، با نتایج حاصل از آنالیز XRD همخوانی دارد. همچنین قله‌ی Au (طلا) به پوشش دهی نمونه برای بررسی میکروسکوپیکی FE-SEM در شکل مشخص است. تفاوت کمی که در درصدهای وزنی گزارش شده در نمودار، با آنچه که در ترکیب داریم وجود دارد، با توجه به اینکه دستگاه مدرج نیست، قابل توجیه است. چون از این بررسی کیفی، نمی‌توان نتیجه کمی گرفت و فرمول شیمیایی را به‌دست آورد. این آنالیز تنها تاییدی بر حضور یون‌های شرکت کننده در ترکیب شیمیایی ماده‌ی مورد نظر است.

خواص مغناطیسی

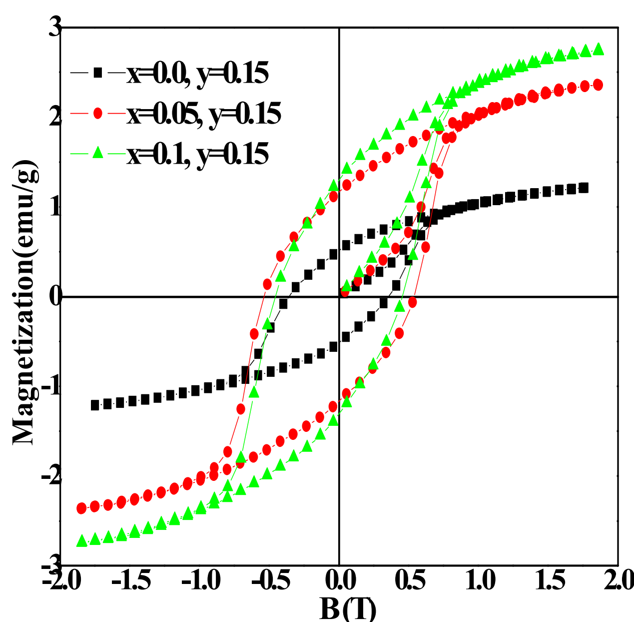
برای بررسی خواص مغناطیسی نانو پودرهای BB_yL_xFO، منحنی پسماند آن‌ها در دمای اتاق و در میدان مغناطیسی T ۱/۹ اندازه‌گیری و در شکل ۸ ترسیم شده است.

بر خلاف BFO که یک پادفرومغناطیس بدون منحنی پسماند است [۲۰، ۲۱]، در اینجا با مقادیر غیر صفر مغناطش مانده (M_r) و میدان وادارندگی (H_c) روبرو هستیم. پارامترهای مغناطیسی حاصل از منحنی پسماند، در جدول ۴ آورده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها رفتار فرومغناطیسی دارند و تا میدان مغناطیسی T ۱/۹، تقریباً به اشباع رسیده‌اند. تغییر در رفتار مغناطیسی این ترکیبات می‌تواند وابسته به سه فرایند مستقل باشد. (الف) هم‌نهشتی مواد در ابعاد نانو که منجر به کامل نشدن دوره تناوب ساختار مارپیچی می‌شود (nm ۶۲ = λ) و در نتیجه مقدار مغناطش غیر صفری در اثر این فرایند باقی می‌ماند و منجر به رفتار فرومغناطیسی در این ترکیبات می شوند (ب) فرونشانی و تخریب ساختار اسپین چرخان و تغییر ساختار اسپینی ناشی از واپیچش شبکه که باعث بالارفتن خاصیت مغناطیسی می شود (ج)، پس از تشکیل ساختار اسپینی جدید، تغییر در فاصله و زاویه پیوندهای Fe^{+3}-O-Fe^{+3} و Fe^{+4}-O-Fe^{+3} که به ترتیب برهمکنش های پادفرومغناطیس و فرومغناطیس هستند، می تواند در تضعیف و تقویت خواص مغناطیسی نقش داشته باشد [۲۲] افزایش مغناطش ناشی از سنتز مواد در ابعاد نانو، از مقایسه منحنی پسماند وابسته به نمونه‌ی $Bi_{0.85}Ba_{0.15}FeO_3$ در این پژوهش که در ابعاد نانو تهیه شده است، و منحنی پسماند این ترکیب که در ابعاد میکرو سنتز شده است [۹]، قابل استنتاج است. اما افزایش خاصیت فرومغناطیدگی ناشی از جانشانی باریم در BFO می تواند ناشی از تخریب ساختار اسپین چرخان و ایجاد برهمکنش فرومغناطیسی Fe^{+4}-O-Fe^{+3} در اثر تبدیل بعضی یون‌های Fe^{+3} به Fe^{+4} که ناشی از جانشانی یون دوظرفیتی Ba^{+2} به جای یون سه ظرفیتی Bi^{+3} است. در ادامه برای بالا بردن بیشتر خواص مغناطیسی، یون‌های لانتانیوم را به جای یون‌های بیسموت جانشانی کردیم. چنانکه از شکل ۸ برداشت می‌شود، با جانشانی لانتانیوم به میزان ۰/۱ = x، مقدار مانده مغناطش حدود دو ونیم برابر خواهد شد. از آنجا که لانتانیوم یک یون سه ظرفیتی است، بنابراین افزایش مغناطش می‌تواند ناشی از واپیچش شبکه در اثر ورود یون لانتانیوم و به پیروی از آن کاهش توان

برهمکنش پادفرومغناطیسی Fe^{+3}-O-Fe^{+3} و افزایش برهمکنش فرومغناطیسی Fe^{+4}-O-Fe^{+} باشد. مشابه این رفتار در نانو پودرهای $Bi_{0.85-x}Ba_{0.15}Er_xFeO_3$ مشاهده شده است [۱۱]. در نهایت کاهش H_c می تواند ناشی از تغییر ساختار از لوزی رخ به چارگوشی در اثر جانشانی یون لانتانیوم به جای یون بیسموت باشد.



شکل ۷ آنالیز EDAX نانو پودرهای $Bi_{0.75}Ba_{0.15}La_{0.1}FeO_3$.



شکل ۸ منحنی پسماند مغناطیسی نانو ذرات BByLxFO در دمای اتاق.

جدول ۴ پارامترهای مغناطیسی نانو ذرات BB_yL_xFO در دمای اتاق.

نمونه	H_C (Oe)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)
y =۰/۱۵ x =۰/۰	۳۵۶۷/۱	۰/۵۱۴۵	۱/۲۱۳۹
y =۰/۱۵ x =۰/۰۵	۵۳۷۱/۹	۱/۱۶۶۰	۲/۳۶۱۷
y =۰/۱۵ x =۰/۱۰	۴۵۵۸/۹	۱/۳۰۷۶	۲/۷۴۵۴

برداشت

نانوذرات $Bi_{1-x-y}Ba_yLa_xFeO_3$ با استفاده از روش سل-ژل تهیه شدند. با جانشانی باریم یک گذار فاز ساختاری از لوزی رخ به لوزی رخ – چارگوشی در حال رخ دادن است و حجم یاخته‌ی واحد افزایش می‌یابد. در ادامه با جانشانی لانتانیوم در ترکیب $BB_{0.15}L_0FO$، ثابت‌های شبکه و حجم یاخته واحد کمی کاهش می‌یابد. آنالیز FTIR، ساختار پروسکایت این ترکیبات را تایید می‌کند. تصویرهای FE-SEM نشان می‌دهند که ترکیبات مورد بررسی در ابعاد نانومتری سنتز شده‌اند و با افزایش غلظت لانتانیوم اندازه نانوذرات کاهش یافته است. یک رفتار فرومغناطیسی با جانشانی باریم به جای بیسموت مشاهده می‌شود. در نهایت با جانشانی لانتانیوم تا مقدار x = ۰/۱، افزایش قابل توجهی در خاصیت مغناطیسی ترکیبات $BB_{0.15}L_xFO$ مشاهده می‌شود.

مراجع

[1] Schmid H., *"Multi-ferroic magnetoelectrics"*, Ferroelectrics, 162, pp. 317–338 1994

[2] Schmid H., *"Some symmetry aspects of ferroics and single phasemultiferroics"*, J. Phys: Cond Matter, 20, pp. 434201–434225, 2008.

[3] Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F.. *"Multiferroic and magnetoelectric materials"*, Nature, 442 (2006) 759.

[4] Khomskii D. I., J. Magn. Magn. Mater. *"Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity"*, 306 (2006) 1.

[5] Catalan G., Scott J.F., *"Physics and applications of bismuth Ferrite , Advanced Materials"*, 21 (2009) 2463-2485.

[6] Smolensky G.A., Isupov V.A., Agronovskaya A.I., *"New ferroelectrics of complex composition of the type,* $A_2^{+2}(B_I^{+2}\ B_{II}^{+5})O_6$ *"*, Sov. Phys. Solid State, 1 pp. 150-151 (1959).

[7] Ruette B., Zvyagin S., Pyatakov A.P., Bush A., Li J.F., Belotelov V.I., Zvezdin A.K., Viehland D., *"Magneticfield-induced phase transition in BiFeO3 observed by high-fieldelectron spin"*, resonance: Cycloidal to homogeneous spin order, Phys. Rev. B. 69 (2004)064114-20.

[8] Lotey G.S., Verma. N.K., *"Multiferroism in rare earth metals-doped* $BiFeO_3$ *nanowires, Superlattices and Microstructures"*, 60(2013) 60-6.

[9] Sunil Chauhan, Manisha Arora, Sati P.C., Sandeep Chhoker, Katyal S.C., Manoj Kumar, *"Structural, vibrational, optical, magnetic and dielectric properties of Bi1_xBaxFeO3 nanoparticles"*, 39 (2013) 6399–6405.

[10] Wei W., Xuan H., Wang L., Zhang Y., Shen K., Wang D., Qiu T., Xu Q., Physica B . *"Structural, Magnetic, Optical and Electrical Properties of Ba Substituted* $BiFeO_3$*"*, 407 (2012) 2243.

[11] Naeimi A.S., Dehghan E., Sanavi Khoshnoud D., Gholizadeh A., *"Enhancment of ferromagnetism in Ba and Er co-doped BiFeO3 nanoparticles"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 393 (2015) 502–507.

[12] Wu Y. J., Zhang J., Chen X. K., Chen X. J., *"Phase evolution and magnetic property of powders. Solid State Communications"*, 151 (2011) 1936.

[13] Priyadharsini P., Pradeep A., Sathyamoorthy B., Chandrasekaran G., *"Enhanced multiferroic properties in La and Ce co-doped BiFeO3 nanoparticles"*, 75(2014)797–802.

[14] Basiri M.H., Shokrollahi H., Isapour Gh., *"Effects of La content on the magnetic, electric and structural propertiesof BiFeO3"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 354 (2014) 184–189.

[15] Andoulsi R., Horchani-Naifer K., Férid M., *"Structural and electrical properties of calcium substituted lanthanum ferrite powders, Powder Technology"*, 230 (2012) 183-187.

[16] Cheng Z., Li A., Wang X., Dou S.X., Ozawa K., Kimura H., Zhang S., Shrout T.R., *"Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite*", Journal of Applied Physics, 103 (2008) 07E507-507E507-503.

[17] H. L. SuY. Xie, Li B., Liu X. M., Qian Y. T., *"A novel one-step solvothernal route to nanocrystalline"*, Sn4P3, Journal of Solid State Chemistry 146(1999) 110-113.

[18] Yu Z., Wen W., Dechang J., Feng Y., *"Synthesis of* $SrBi_2Ta_2O_9$ *nanocrystalline powder by a modified sol-gel materials Chemistry and Physics"*, 77 (2002) 60-64.

[19] Lide D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed, CRC press , USA, 2002-2003

[20] Izabela Szafraniak-Wizaa, Bartłomiej Andrzejewskib, Bożena Hilczer, *"Magnetic Properties of Bismuth Ferrite Nanopowder Obtained by Mechano chemical Synthesis"*, 5, PL-60965 Poznań, Poland.

[21] Pradhan S. k., Roul B.K., *"Improvement of multiferroic and leakage property in monophasic BiFeO3*", Physical B, 406 (2011) 3313.

[22] Dey K., Majumdar S., Giri S., *"Structural correlation to magnetodielectricity and coercivity at room temperature in multiferroic* $Bi_{0.7}Ba_{0.3-x}Pb_xFeO_3$*"*, Acta Materialia 61 (2013) 379.